

## Априорная оценка метрологических характеристик рентгенофлуоресцентных определений содержания элементов и снижения величины межэлементных влияний при разбавлении проб

**\*Б.Д. Калинин<sup>1</sup>, С.К. Савельев<sup>2</sup>, Ю.И. Сергеев<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ООО «Прецизионные Технологии»,

Российская Федерация, 196066, Санкт-Петербург, ул. Алтайская, 12

<sup>2</sup>Балтийский государственный технический университет,

Российская Федерация, 195001, Санкт-Петербург, 1-я Красноармейская, д. 1

<sup>3</sup>НПО «Спектрон», Российская Федерация, 190103, Санкт-Петербург, Циолковского, 10а

\*Адрес для переписки: Калинин Борис Дмитриевич, E-mail: [kalinin\\_boris@mail.ru](mailto:kalinin_boris@mail.ru)

Поступила в редакцию 4 ноября 2019 г., после исправления – 30 января 2020 г.

Предлагается способ априорной оценки улучшения метрологических характеристик рентгенофлуоресцентных определений содержания элементов и снижения межэлементных влияний при разбавлении анализируемых проб «тяжелым» или «легким» разбавителем. Метрологические характеристики оценивали путем моделирования процесса измерений на сканирующем рентгеновском спектрометре с использованием экспериментально измеренных аналитических параметров спектрометра. Расчет метрологических характеристик был проведен для моделей: молибден при содержаниях от 1 до 80 % мас. в легком, нейтральном и тяжелом наполнителях, железо в железорудном концентрате при разных кратностях разбавления тетрабавитом лития и оксидом хрома и уран в корундовом материале при разных кратностях разбавления тетрабавитом лития и оксидом цинка. Для расчета был использован способ, позволяющий априорно оценивать метрологические характеристики количественного рентгенофлуоресцентного анализа: статистический предел обнаружения  $C_0$  по критерию  $3\sigma$ , дифференциальную чувствительность ( $\eta$ -скорость счета аналитической линии на процент изменения содержания элемента) и среднее квадратическое отклонение результата измерения содержания элемента  $\sigma_c$  через основные аналитические параметры рентгеновского спектрометра: интегральную чувствительность ( $I_0$  – экспериментальная скорость счета аналитической линии на одноэлементном образце), контрастность ( $K$  – отношение интегральной чувствительности к скорости счета фона), предел основной аппаратной погрешности  $A_0$  и теоретические коэффициенты ( $P$  – абсорбционные факторы) для исследуемого материала при известных условиях возбуждения флуоресценции и условиях измерения ( $T$  – экспозиция). В результате проведенных исследований показано, что при разбавлении проб тяжелым разбавителем при сравнительно небольшой кратности разбавления достигается эффект улучшения метрологических характеристик рентгенофлуоресцентного определения содержания элементов и снижения величины межэлементных влияний такой же, как и при большей кратности разбавления легким разбавителем. Предлагаемый способ оценки может быть применен при планировании методических работ для выбора разбавителя и кратности разбавления при анализе растворов и порошковых материалов.

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный анализ, метрологические характеристики, аналитические параметры, легкий разбавитель, тяжелый разбавитель.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2020, vol. 24, no. 1, pp. 6-14

DOI: 10.15826/analitika.2020.24.1.006

## A priori assessment of the metrological characteristics of X-ray fluorescent definitions of the elements' content and the reduction of the inter-elemental influences magnitude by diluting the samples

**\*B.D. Kalinin<sup>1</sup>, S.K. Saveliev<sup>2</sup>, J.I. Sergeyev<sup>3</sup>**<sup>1</sup>*"Pretsizion Tekhnologies" Co. Lt, ul. Altai, 12, St. Petersburg, 196066, Russian Federation*<sup>2</sup>*Baltic State Technical University, ul.1st Krasnoarmeyskaya, 1, St. Petersburg, 195001, Russian Federation*<sup>3</sup>*"Spectron", NPO LTD, ul. Tsiolkovsky, 10a, St. Petersburg, 190103, Russian Federation**\*Corresponding author: Boris D. Kalinin, E-mail: kalinin\_boris@mail.ru*

Submitted 04 November 2019, received in revised form – 30 January 2020

A method for a priori estimation of improving the metrological characteristics of X-ray fluorescent definitions of the elements' content and reducing the inter-elemental influences when diluting the analyzed samples by "heavy" or "light" diluents was demonstrated. The metrological characteristics were evaluated by modeling the measurement process on the scanning X-ray spectrometer using experimentally measured analytical characteristics of the spectrometer. The calculations were performed for the following models: molybdenum with the content of 1 to 80% mass in light, neutral and heavy matrix, iron in iron ore concentrate at different degrees of dilution with lithium tetra borate and chromium oxide and uranium in corium material at different degrees of dilution with lithium tetra borate and zinc oxide. For the calculations, a method that enabled a priori estimation of the metrological characteristics of quantitative X-ray fluorescence analysis was used. The following metrological characteristics were evaluated: statistical limit of  $C_0$  detection using the  $3\sigma$  criterion, differential sensitivity ( $\eta$ - variation of the analytical line intensity for the variation on a single percent of the content of the element) and the average quadratic deviation of the measuring the  $\sigma_c$  element result content through the basic analytical parameters of the X-ray spectrometer such as integral sensitivity ( $I_0$  – experimental analysis line count speed on a single-cell sample), contrast ( $K$ -ratio of integral sensitivity to the background score speed), limit of basic hardware error  $A_0$  and theoretical coefficients ( $P$ -absorption factors) for the material under the known conditions of fluorescence excitation and measurement conditions ( $T$ -exposure). It was demonstrated that in the case of small degree of samples dilution with the heavy diluent, the effect of improving the metrological characteristics of X-ray fluorescent content definition was achieved. The same effect was achieved with more dilution by the light diluent. The proposed method of analysis could be used in planning methodical works for the selection of the degree of dilution in the analysis of solvents and powder materials.

**Keywords:** X-ray fluorescent analysis, metrological characteristics, analytical parameters, light diluted, heavy diluted.

## Введение

При выполнении анализа материалов на рентгенофлуоресцентных спектрометрах и анализаторах, часто возникает необходимость разбавления и сплавления проб для исключения влияния микронегоднородности анализируемого материала и перевода его в состояние твердого раствора. В работе [1, с. 635-650] приводятся примеры плавней и условия их применения при подготовке проб различных материалов к анализу. Наряду с легкими плавнями (бораты, гидроксиды и карбонаты щелочных металлов, нитраты) есть примеры добавок в легкие плавни оксидов металлов (оксид цинка, оксид титана и др.). В работе [2, с. 134-137] рассматриваются примеры снижения средней квадратической погрешности определения элементов в стандартных образцах горных пород для неразбавленных проб и при разбавлении проб сплавлением с тетраборатом лития в соотношении 1 : 1, 1 : 4, 1 : 9. Получен результат, что даже при небольших разбавлениях (1 : 2 или 1 : 4) применение простых регрессионных уравнений позволяет получить удовлетворительные результаты, а для получения приемлемых ошибок анализа при применении прямого способа внешнего стандарта потребуется разбавление проб флюсом в соотношении 1 : 9 и даже более. Отмечается,

что при добавлении в плавень оксид лантана для получения достаточного снижения средней квадратической погрешности анализа требуется меньшая кратность разбавления. В работе [3] установлено, что при разбавлении проб тетраборатом лития меньшим, чем 1 : 10, влияние химического состава проб приводило к погрешностям, превышающим приемлемый уровень, при определении натрия, магния, алюминия и железа в пробах базальтов, гранитов и бокситов.

Определение высоких содержаний тяжелых элементов в легком наполнителе методом рентгенофлуоресцентного анализа (**РФА**) обычно связано с большой погрешностью, обусловленной малым наклоном аналитического графика  $I = f(C)$ , т.е. с низкой дифференциальной чувствительностью. Этот эффект особенно важен при определении содержания главного компонента или его соединений, требования к точности определения которого особенно высоки, с аналитическими линиями в коротковолновой области рентгеновского спектра. К числу таких задач, решаемых как в энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных анализаторах, так и в кристалл-дифракционных рентгеновских спектрометрах, можно отнести:

- количественное определение состава концентратов обогатительных фабрик по переработке руд железа,

циркония, ниобия, молибдена, олова и некоторых других тяжелых металлов;

- количественное определение состава концентрированных растворов и пульп с высоким содержанием этих металлов;

- количественное определение состава в бинарных и тройных оксидных системах ( $\text{CaO-}\text{UO}_2$ ,  $\text{CaO-FeO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-}\text{UO}_2$ ,  $\text{UO}_2\text{-FeO-SiO}_2$ ,  $\text{UO}_2\text{-FeO-CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-FeO-SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-FeO-CaO}$ ), содержащих компоненты, входящие в состав бетонов и «жертвенных» материалов, т.е. важных компонентов для моделирования взаимодействия расплава кориума (плавленная радиоактивная масса ядерного топлива и конструкционных материалов ядерного реактора) и ловушки расплава на внекорпусной стадии развития тяжелой аварии на атомных электростанциях (АЭС).

Основным способом борьбы с концентрационным вырождением является разбавление исследуемых проб нейтральным разбавителем, не содержащим определяемого элемента, например, водой при анализе концентрированных растворов или тетраборатом лития или другим разбавителем при анализе порошковых проб в сплавленном виде или при прессовании. В работе [4] при разработке методики рентгенофлуоресцентного анализа модели расплава кориума предложено разбавлять оксидом цинка бинарную систему  $\text{U}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2$  и оксидом хрома бинарную систему  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ . При незначительном разбавлении проб в 1.5-2.0 раза среднее квадратическое отклонение результата измерения интенсивности по аналитической линии  $\text{UL}\alpha$  снижается в 10 раз, по аналитической линии  $\text{FeK}\alpha$  в 3 раза и дальнейшее увеличение разбавления не ведёт к заметному снижению среднего квадратического отклонения результата измерения интенсивности; содержание главного оксида в исходных бинарных системах 95 % мас. В работе [5] авторы разбавляли молибденовый концентрат фторидом стронция в соотношении 2 : 1 и порошковым железом в соотношении 1 : 1. При таком разбавлении тангенс угла наклона аналитического графика  $G = (\partial C / \partial I) : (C / I)$  составил 0.35 для неразбавленного концентрата и 1.03, 1.21 при разбавлении фторидом стронция и порошковым железом соответственно; при этом среднее квадратическое отклонение результата измерения интенсивности по аналитической линии  $\text{MoK}\alpha$  без разбавления составила ~ 0.8 %, а с разбавлением – ~ 0.4 %, т.е. уменьшилось вдвое.

В настоящей работе предлагается способ априорной оценки метрологических характеристик рентгенофлуоресцентного определения содержания элементов и снижения величины межэлементных влияний при разбавлении проб материалов легким или тяжелым разбавителем.

## Теоретическая часть

В работах [6-8] предложен способ априорно оценивать метрологические характеристики количественного рентгенофлуоресцентного ана-

лиза: статистический предел обнаружения  $C_0$  по критерию  $3\sigma$ , дифференциальную чувствительность ( $\eta$  – скорость счета аналитической линии на процент изменения содержания элемента) и среднее квадратическое отклонение результата измерения содержания элемента  $\sigma_c$  через основные аналитические параметры рентгеновского спектрометра: интегральную чувствительность ( $I_0$  – экспериментальная скорость счета аналитической линии на одноэлементном образце), контрастность ( $K$  – отношение интегральной чувствительности к скорости счета фона), предел основной аппаратной погрешности  $A_0$  и теоретические коэффициенты ( $P$  – абсорбционные факторы) для исследуемого материала при известных условиях возбуждения флуоресценции и условиях измерения ( $T$  – экспозиция). Для метрологических характеристик в этих работах были получены выражения

$$C_0 = \frac{3P}{K} \times \sqrt{\frac{K}{I_0 T} + A_0^2}, \quad (1)$$

$$\eta = \frac{\partial J}{\partial C} = \frac{I_0 P}{[P + C(1 - P)]^2}, \quad (2)$$

$$\sigma_c = \frac{[P + C(1 - P)]^2}{P} \times \left[ \frac{C}{P + C(1 - P)} + \frac{1}{K} \right] \times \sqrt{\frac{1}{I_0 T \left[ \frac{C}{P + C(1 - P)} + \frac{1}{K} \right]} + A_0^2}. \quad (3)$$

В этих формулах в качестве аналитических параметров (интегральная чувствительность, контрастность, предел основной аппаратной погрешности) можно использовать паспортные значения этих величин для спектрометра или экспериментально измеренные значения. Расчет абсорбционного фактора (отношения абсорбционных свойств наполнителя  $H$  к абсорбционным свойствам определяемого элемента  $i$ ) выполняют по формуле

$$P_i^H = \frac{C_i (J_{i0} - J_i)}{J_i (1 - C_i)}, \quad (4)$$

где  $J_i$  и  $J_{i0}$  – скорости счёта аналитической линии в наполнителе и в одноэлементном образце находят по программе расчета теоретических интенсивностей с учетом всех влияющих факторов. При известных  $J_{i0}$  и  $P_i^H$  выражение для расчета теоретической интенсивности флуоресценции аналитической линии для элемента  $i$  с содержанием  $C_i$  можно записать в виде

$$J_i = J_{i0} \left( \frac{C_i}{C_i + P_i^H (1 - C_i)} \right). \quad (5)$$

Последнюю формулу можно применять и для оценки экспериментальных интенсивностей, если интегральная чувствительность измеренная.

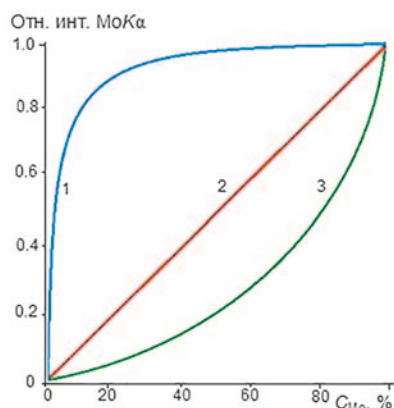
Расчет метрологических характеристик были проведены для моделей: молибден при содержаниях от 1 до 80 % мас. в легком, нейтральном и тяжелом наполнителях, железорудный концентрат и кориумный материал при разных кратностях разбавления по программам X-ENERGO [9] и Прогноз интенсивностей [10]. При проведении теоретических расчетов применяли условия возбуждения рентгеновской флуоресценции типичные для рентгеновского спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» (производство НПО «СПЕКТРОН», г. Санкт-Петербург) [8]. Экспериментальные скорости счета интенсивностей аналитических линий оценивали при напряжении на аноде рентгеновской трубки 40 кВ; величину силы тока рентгеновской трубки выбирали так, чтобы интенсивность аналитической линии главного элемента в неразбавленном образце составляла  $\approx (50000-100000) \text{ с}^{-1}$ . В настоящей работе для расчета метрологических характеристик были применены измеренные аналитические параметры спектрометра с заводским номером 4176.

Эффективность такого подхода и совпадение теоретических расчетов с экспериментальными данными были продемонстрированы в работе [10].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Оценка метрологических характеристик рентгенофлуоресцентного определения содержания элементов

На рис. 1 представлена зависимость относительной интенсивности аналитической линии  $\text{MoK}\alpha$ , рассчитанная по формуле (5), в легком наполнителе 1 (вода, тетраборат лития), в нейтральном наполнителе 2 (кобальт) и в тяжелом наполнителе 3 (свинец).



**Рис. 1.** Зависимость относительной интенсивности аналитической линии  $\text{MoK}\alpha$  в легком наполнителе 1, в нейтральном наполнителе 2 и в тяжелом наполнителе 3.

**Fig. 1.** Dependence of the  $\text{MoK}\alpha$  analytical line relative intensity in light matrix 1, neutral matrix 2 and heavy matrix 3.

**Таблица 1**

Результаты расчета абсорбционного фактора и дифференциальной чувствительности при измерении интенсивности аналитической линии  $\text{MoK}\alpha$

**Table 1**

Calculation results of the absorption factor and differential sensitivity in measuring the intensity of the  $\text{MoK}\alpha$  analytical line

$C_{\text{Mo}},$ % мас.	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{MoK}\alpha$	$\eta_{\text{MoK}\alpha}^{\text{H}}$ $(\% \times \text{с})^{-1}$	$P_{\text{Co}}$ $\text{MoK}\alpha$	$\eta_{\text{MoK}\alpha}^{\text{Co}}$ $(\% \times \text{с})^{-1}$	$P_{\text{Pb}}$ $\text{MoK}\alpha$	$\eta_{\text{MoK}\alpha}^{\text{Pb}}$ $(\% \times \text{с})^{-1}$
1	0.022	18942	0.90	479	2.71	162
5	0.023	1928	0.91	474	2.71	171
10	0.023	692	0.91	468	2.71	182
50	0.027	44	0.92	433	2.74	340
80	0.029	19	0.94	418	2.78	656
$\frac{P_{\text{max}}}{P_{\text{min}}}, \frac{\eta_{\text{max}}}{\eta_{\text{min}}}$	1.32	997	1.04	1.15	1.03	4.05

Качественно можно оценить, что наиболее благоприятные условия для определения молибдена в легком наполнителе при содержании молибдена до  $\sim 10$  % мас., в тяжелом наполнителе свыше  $\sim 80$  % мас., в нейтральном наполнителе условия для определения одинаковые во всём диапазоне изменения содержаний молибдена.

Количественная оценка абсорбционного фактора  $P_{\text{MoK}\alpha}^{\text{H}}$  и дифференциальной чувствительности  $\eta_{\text{MoK}\alpha}^{\text{H}}$  проведена при силе тока 0.5 мА для кристалла анализатора LiF [200] во втором порядке отражения; скорость счета при этих режимах для образца с содержанием молибдена 100 % мас. составила  $J_{\text{MoK}\alpha 0} = 43408 \text{ с}^{-1}$ . Результаты этих расчетов для проб с содержанием молибдена 1, 5, 10, 50 и 80 % мас. приведены в табл. 1.

Из данных таблицы следует, что дифференциальная чувствительность для аналитической линии  $\text{MoK}\alpha$  в легком наполнителе ( $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{MoK}\alpha} < 1$ ) меняется на три порядка, в нейтральном наполнителе ( $P_{\text{Co}}^{\text{MoK}\alpha} \approx 1$ ) меняется незначительно, в тяжелом наполнителе ( $P_{\text{Pb}}^{\text{MoK}\alpha} > 1$ ) меняется более чем в 4 раза; абсорбционный фактор для каждого наполнителя при изменении всего диапазона содержаний молибдена меняется незначительно.

**Таблица 2**

Составы моделей железорудного концентрата, % мас.

**Table 2**

Iron ore concentrate models, % mass

№ пробы	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	CaO	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{CrO}$
1	4	4	8	4	80	0
2	2	2	4	2	40	50
3	1	1	2	1	20	75
4	0.5	0.5	1	0.5	10	87.5
5	0.25	0.25	0.5	0.25	5	93.75



Таблица 3

Скорости счета аналитических линий элементов и дифференциальной чувствительности для исходной и разбавленных тетраборатом лития проб железорудного концентрата

Table 3

Analytical lines count rates and differential sensitivity for the original and the diluted with lithium tetra borate iron concentrate samples

N пробы	$J_{AlKa'}$ с <sup>-1</sup>	$\eta_{AlKa'}$ (%×с) <sup>-1</sup>	$J_{SiKa'}$ с <sup>-1</sup>	$\eta_{SiKa'}$ (%×с) <sup>-1</sup>	$J_{CaKa'}$ с <sup>-1</sup>	$\eta_{CaKa'}$ (%×с) <sup>-1</sup>	$J_{FeKa'}$ с <sup>-1</sup>	$\eta_{FeKa'}$ (%×с) <sup>-1</sup>
1	192	92	2569	701	69740	24160	115400	1088
2	135	129	1847	993	52920	36470	101010	1601
3	85	161	1182	1265	35520	49090	81180	3006
4	49	184	686	1468	21310	59150	54130	5151
5	26	199	373	1597	11781	65630	34050	7546
$\frac{J_{max}}{J_{min}}, \frac{\eta_{max}}{\eta_{min}}$	7.4	2.2	6.9	2.3	5.9	2.7	3.4	6.9
$J_{10}, \text{с}^{-1}$	27576	—	141669	—	1832723	—	149857	—

Примечание: «—» расчет не проводили.

В табл. 2 приведены модели железорудного концентрата. Проба 1 – исходный состав; последующие пробы разбавлены тетраборатом лития или оксидом хрома в 2, 4, 8 и 16 раз.

В табл. 3 приведены рассчитанные значения скоростей счета аналитических линий элементов и дифференциальной чувствительности в зависимости от кратности разбавления тетраборатом лития. Расчет проводили при значении силы тока 0.1 мА для линии  $J_{FeKa}$  и 4 мА для остальных линий. В последней строке таблицы приведены скорости счета аналитических линий для одноэлементного образца. Из данных табл. 3 следует (предпоследняя строка таблицы), что в коротковолновой области спектра скорости счета аналитических линий при разбавлении уменьшаются меньше, чем в длинноволновой области спектра, а дифференциальная чувствительность увеличивается больше.

Предел обнаружения  $C_0, \%$  (рассчитывали при экспозиции 10 с) практически не зависит от предела основной аппаратной погрешности и

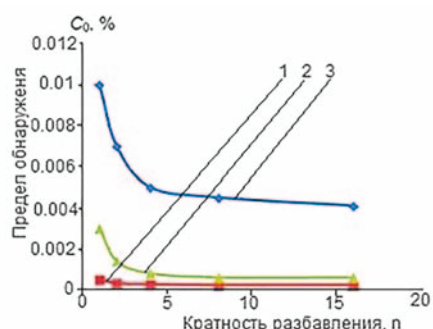


Рис. 2. Зависимость предела обнаружения содержаний кальция 1, железа 2 и кремния 3 от кратности разбавления железорудного концентрата тетраборатом лития.

Fig. 2. Dependence of detection limit of calcium 1, iron 2 and silicon 3 from the multiple dilution of iron ore concentrate by lithium tetra borate.

заметно снижается только при разбавлении в 2 и 4 раза. Это проиллюстрировано на рис. 2 для аналитических линий  $SiKa$ ,  $CaKa$  и  $FeKa$ .

Среднее квадратическое отклонение результата определения содержания элемента  $\sigma_c$  заметно зависит от предела основной аппаратной погрешности для неразбавленной пробы и плавно снижается по мере разбавления пробы; для линии  $FeKa$  это проиллюстрировано на рис. 3; расчет проводили при экспозиции 10 с.

Если вместо тетрабората лития применить более тяжелый разбавитель – оксид хрома, то уже при разбавлении в два раза происходит резкое снижение  $\sigma_c$ . Это проиллюстрировано на рис. 4, где 1 – погрешность при разбавлении оксидом хрома,

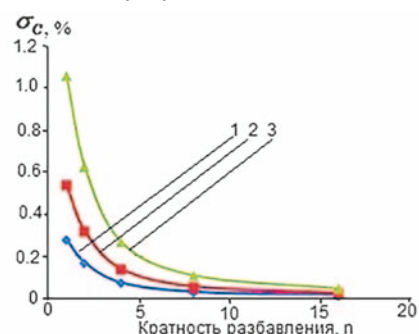


Рис. 3. Зависимость среднего квадратического отклонения результатов определения содержания железа в железорудном концентрате от предела основной аппаратной погрешности (1 –  $A_0 = 0.25 \%$ , 2 –  $A_0 = 0.50 \%$ , 3 –  $A_0 = 1.0 \%$ ) при разбавлении проб тетраборатом лития.

Fig. 3. Dependence of the average quadratic deviation result of iron content in iron ore concentrate from the limit of the basic hardware error (1 –  $A_0 = 0.25 \%$ , 2 –  $A_0 = 0.50 \%$ , 3 –  $A_0 = 1.0 \%$ ) when diluting samples with lithium tetra borate.

Таблица 4

Составы моделей проб кориумных материалов, % мас.

Table 4

Compositions of corium materials model samples, % mass

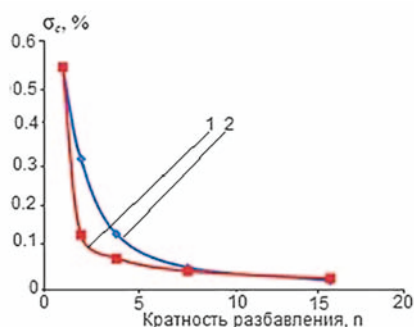
№ пробы	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> /ZnO
1	4	8	8	80	0
2	2	4	4	40	50
3	1	2	2	20	75
4	0.5	1	1	10	87.5
5	0.25	0.5	0.5	5	93.75

2 – тетраборатом лития; расчет проводили при  $A_0 = 0.50\%$  и  $T = 10$  с. При более высоких кратностях разбавления численные значения  $\sigma_c$  совпадают.

Аналогичные расчеты были проведены для моделей кориумных материалов. Состав проб приведен в табл. 4. Проба 1 – исходный состав; последующие пробы разбавлены тетраборатом лития или оксидом цинка в 2, 4, 8 и 16 раз.

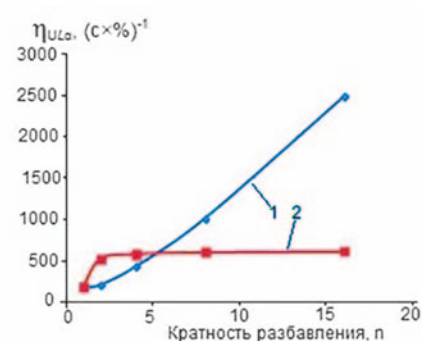
Расчет скоростей счета для аналитической линии SiK $\alpha$  был проведен при моделировании измерений на кристалле-анализаторе PET при силе анодного тока 4 мА, для аналитической линии CaK $\alpha$  на кристалле-анализаторе C002 при силе анодного тока 4 мА, для аналитической линии FeK $\alpha$  на кристалле-анализаторе LiF [200] при силе анодного тока 2 мА, для аналитической линии UL $\alpha$  на кристалле-анализаторе LiF [200] при силе анодного тока 0.2 мА.

Отмечено, что при разбавлении в 16 раз исходной пробы тетраборатом лития дифференциальная чувствительность для аналитической линии UL $\alpha$  возрастает в 13.5 раз; скорость счета при этом снижается в 1.3 раза. При разбавлении в 16 раз исходной пробы оксидом цинка дифферен-



**Рис. 4.** Зависимость среднего квадратического отклонения результатов определения содержания железа в железорудном концентрате при разбавлении проб 1 – оксидом хрома, 2 – тетраборатом лития;  $A_0 = 0.5\%$ .

**Fig. 4.** Dependence of the average quadratic deviation result of iron content in iron ore concentrate when diluting samples with 1 – chromium oxide, 2 – lithium tetra borate;  $A_0 = 0.5\%$ .

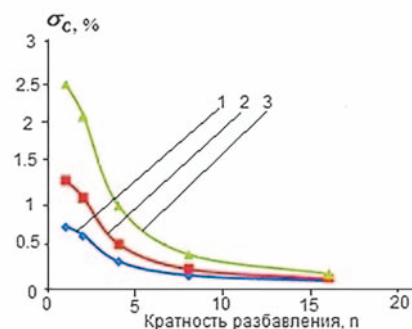


**Рис. 5.** Зависимость дифференциальной чувствительности для аналитической линии UL $\alpha$  при разбавлении кориумного материала тетраборатом лития 1 и оксидом цинка 2.

**Fig. 5.** Dependence of differential sensitivity for the UL $\alpha$  analytical line when diluting the corium material with lithium tetra-borate 1 and zinc oxide 2.

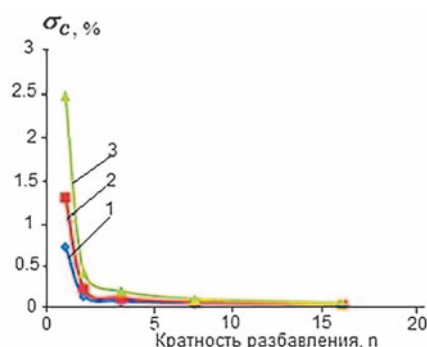
циальная чувствительность для аналитической линии UL $\alpha$  возрастает в 3.4 раз; скорость счета при этом снижается в 16.4 раза. При этом при разбавлении тетраборатом лития дифференциальная чувствительность плавно увеличивается, а при разбавлении оксидом цинка дифференциальная чувствительность достигает почти максимальных значений при разбавлении исходной пробы в 2 раза и при последующих разбавлениях увеличивается незначительно. Эта зависимость проиллюстрирована на рис. 5.

Среднее квадратическое отклонение результата определения содержания урана  $\sigma_c$  заметно зависит от предела основной аппаратной погрешности для неразбавленной пробы и плавно снижается по мере разбавления пробы тетраборатом лития. При разбавлении исходной пробы оксидом цинка



**Рис. 6.** Зависимость среднего квадратического отклонения результата определения содержания урана в кориумном материале от предела основной аппаратной погрешности (1 –  $A_0 = 0.25\%$ , 2 –  $A_0 = 0.50\%$ , 3 –  $A_0 = 1.0\%$ ) при разбавлении проб тетраборатом лития.

**Fig. 6.** Dependence of standard deviation of the determination of the uranium content in corium material from the limit of the basic hardware error (1 –  $A_0 = 0.25\%$ , 2 –  $A_0 = 0.50\%$ , 3 –  $A_0 = 1.0\%$ ) when diluting samples with lithium tetra borate.



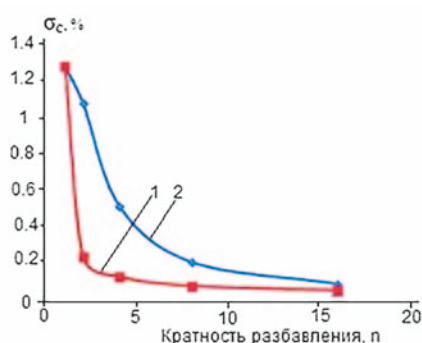
**Рис. 7.** Зависимость среднего квадратического отклонения результата определения содержания урана в кориевом материале от предела основной аппаратной погрешности ( $1 - A_0 = 0.25\%$ ,  $2 - A_0 = 0.50\%$ ,  $3 - A_0 = 1.0\%$ ) при разбавлении проб оксидом цинка.

**Fig. 7.** Dependence of the standard deviation of the result of the uranium content determination in corium material from the limit of the basic hardware error ( $1 - A_0 = 0.25\%$ ,  $2 - A_0 = 0.50\%$ ,  $3 - A_0 = 1.0\%$ ) when diluting samples with zinc oxide.

в 2 раза происходит резкое снижение  $\sigma_c$  и при последующем разбавлении снижение незначительное. Это проиллюстрировано на рис. 6 и рис. 7. Расчет был проведен при  $A_0 = 0.25, 0.5, 1.0\%$ , и  $T = 10$  с.

На рис. 8 представлено сравнение зависимости среднего квадратического отклонения результата определения содержания урана в кориевом материале при разбавлении проб оксидом цинка — 1 и тетраборатом лития — 2 ( $A_0 = 0.50\%$ ,  $T = 10$  с).

Ранее было отмечено, что дифференциальная чувствительность для аналитической линии  $UL\alpha$  растет быстрее при разбавлении исходной пробы тетраборатом лития, чем при разбавлении оксидом цинка и скорость счета аналитической



**Рис. 8.** Сравнение зависимости среднего квадратического отклонения результата определения содержания урана в кориевом материале при разбавлении проб оксидом цинка — 1 и тетраборатом лития — 2 ( $A_0 = 0.50\%$ ,  $T = 10$  с).

**Fig. 8.** Comparison of the dependences of instrumental reproducibility of the uranium content determination in corium material when diluting samples with lithium tetra borate — 1 and zinc oxide — 2 ( $A_0 = 0.50\%$ ,  $T = 10$  с).

линии снижается меньше, однако главным параметром при расчете среднего квадратического отклонения результата определения является абсорбционный фактор. Абсорбционный фактор при разбавлении исходной пробы тетраборатом лития в 16 раз уменьшается с 0.207 до 0.021, а при разбавлении оксидом цинка увеличивается с 0.207 до 0.777, что отражено сравнением результатов расчетов среднего квадратического отклонения результата определения на рис. 8.

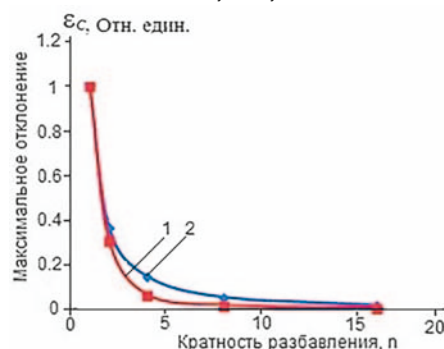
## Оценка снижения величины межэлементных влияний

Способы оценки межэлементных влияний до проведения экспериментальных работ с измерением проб анализируемого материала предложены в работе [11]. Один из вариантов способов позволяет оценить максимально возможное отклонение содержания отдельной пробы от истинного значения при расчёте без коррекций на взаимное влияние по формуле

$$\varepsilon_i = C_i^{st} \left( \sum |K_{ij} \Delta_j| \right), \quad (6)$$

где  $\Delta_j = \max \{ |C_j - C_j^{st}| \}$  — максимальное значение разности содержаний элемента  $j$  в пробе материала от содержания этого элемента в стандартном образце;  $C_j^{st}$  — образец, для которого рассчитываются теоретические коэффициенты влияния  $K_{ij}$ .

Для исходной пробы железорудного концентрата (табл. 2) с учетом возможных содержаний компонентов в железных рудах был определен максимально возможный диапазон содержания оксидов. Для исходной пробы и для 4-х разбавленных проб рассчитаны  $\Delta_j$  и  $K_{ij}$ . Для исходной пробы



**Рис. 9.** Зависимость снижения максимально возможного отклонения содержания отдельной пробы при определении содержания железа в железорудном концентрате без учета межэлементных влияний от степени разбавления исходной пробы оксидом хрома 1 и тетраборатом лития 2.

**Fig. 9.** Dependence of reducing the maximum possible deviation content of the single sample in determining iron content in iron ore concentrate without account of the inter-elemental influences from the degree of dilution of the original sample with chromium oxide 1 and lithium tetra borate 2.

при расчете  $K_f$  в качестве наполнителя был оксид железа, для разбавленных проб тетраборат лития или оксид хрома соответственно примененному разбавителю.

Как и ожидалось, максимально возможное отклонение содержания отдельной пробы  $\epsilon_i$  при определении содержания элемента без учета межэлементных влияний, уменьшается при разбавлении. Ход этой зависимости для случая определения содержания железа представлен на рис. 9.

Значения  $\epsilon_i$  для разбавленных проб были нормированы на значение  $\epsilon_i$  для исходной пробы. Наблюдается резкое снижение значения  $\epsilon_i$  для разбавления в 2 и 4 раза; более сильное снижение отмечено при разбавлении оксидом хрома. При дальнейшем разбавлении снижение значения  $\epsilon_i$  незначительное. Полученный результат хорошо согласуется с выводами работы [2]: при разбавлении 1 : 4 удовлетворительные результаты анализа обеспечивает применение простых регрессионных уравнений, а при разбавлении в соотношении 1 : 9 приемлемые ошибки анализа обеспечиваются при применении прямого способа внешнего стандарта.

## ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований показано, что при разбавлении проб тяжелым разбавителем при сравнительно небольшой кратности разбавления достигается эффект улучшения метрологических характеристик рентгенофлуоресцентного определения содержаний элементов и снижения величины межэлементных влияний такой же, как и при большей кратности разбавления легким разбавителем. Предлагаемый способ априорной оценки может быть применен при проведении методических работ для выбора разбавителя и кратности разбавления при анализе растворов и порошковых материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мосичев В.И., Николаев Г.И., Калинин Б.Д. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ. СПб.: НПО «Профессионал», 2006. 716 с.
2. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: ВО «Наука», 1994. 264 с.
3. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород переменного состава / И.А. Рощина [и др.] // Ж. аналит. химии. 1982. Т. 37, № 9. С. 1611-1618.
4. Перспективы применения количественного рентгенофлуоресцентного анализа в атомной энергетике. Существующие решения и новые разработки / С.В. Бешта [и др.] // Материалы пятого научно-технического совещания «Проблемы и перспективы развития химического и радиохимического контроля в ядерной энергетике» (Атомэнергоаналитика-2009). 22-24 сентября 2009 года,

г. Сосновый Бор Ленинградской области. Сборник докладов. - СПб.: ВВМ, 2009. С. 431-473.

5. Патент РФ на изобретение № RU 2372611 С1, МПК G01N23/223. Способ рентгеновского флуоресцентного анализа материалов / Лукьянченко Е.М., Плотников Р.И. (РФ). Заявка: 2008114550/28 от 14.04.2008. Опубликовано: 10.11.2009. Бюл. № 31.
6. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Основные метрологические характеристики рентгеновских спектрометров и их связь с воспроизводимостью анализа // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., Машиностроение. 1982. Вып.28. С. 3-8.
7. Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Токтарева Е.Г. Инструментальная погрешность рентгеноспектрального анализа продуктов черной металлургии // Заводская лаборатория. 1982. Т. 48, №12. С. 26-28.
8. Рентгенофлуоресцентные спектрометры серии «СПЕКТРОСКАН МАКС». Аналитические характеристики / И.П. Жижин [и др.] // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, №4. С. 463-469.
9. Плотников Р.И., Савельев С.К., Федоров С.И. Моделирование энергодисперсионного рентгеновского спектрометра в вычислительной среде X-ENERGO // Оптика и спектроскопия. 1995. Т. 78, № 1. С. 174-176.
10. Анализ сталей и сплавов на рентгеновских спектрометрах серии «СПЕКТРОСКАН-МАКС» / С.Л. Дудик [и др.] // Заводская лаборатория. 2014. Т. 80, №1. С. 19-26.
11. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Способы построения уравнений связи в количественном рентгенофлуоресцентном анализе на основе теоретических коэффициентов влияния // Заводская лаборатория. 2009. Т. 75, № 7. С. 16-20.

## REFERENCES

1. Mosichev V.I., Nikolaev G.I., Kalinin B.D. *Metally i splavy. Analiz i issledovanie. Metody atomnoi spektroskopii. Atomno-emissionnyi, atomno-absorbtsionnyi i rentgenofluorescentnyi analiz* [Metals and alloys. Analysis and research. Atomic spectroscopy methods. Atomic emission, atomic-absorption and X-ray fluorescent analysis]. St. Petersburg, Professional Publ., 2006. 716 p. (in Russian).
2. Revenko A.G. *Rentgenospektralnyi fluorestsentyi analiz prirodnih materialov* [X-ray spectral fluorescent analysis of natural materials]. Novosibirsk: Science Publ., 1994. 264 p. (in Russian).
3. Roshchina I.A., Chevaleevsky I.D., Korovkina N.A., Mayorov A.P. [X-ray fluorescent analysis of rocks of variable composition]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [J. Anal. Chemistry], 1982, vol. 37, no. 9. pp. 1611-1618 (in Russian).
4. Beshta S.V., Vitol S.A., Kalinin B.D., Mosichev V.I., Plotnikov R.I., Sergeev Y.I. [Prospects for the use of quantitative X-ray fluorescent analysis in nuclear power. Existing solutions and new developments] *Materialy 5 nauchno-tehnicheskogo soveshchaniia «Problemy i perspektivy razvitiia khimicheskogo i radiokhimicheskogo kontrolya v iadernoi energetike» (Atomenergoanalitika-2009)*. [Materials of the fifth scientific and technical meeting "Problems and prospects for the development of chemical and radiochemical control in nuclear power" (Atomenergoanalyst-2009)]. St. Petersburg, 2009, pp. 431-473. (in Russian).
5. Lukyanchenko E.M., Plotnikov R.I. *Sposob rentgenovskogo fluorestsentnogo analiza materialov* [The method of X-ray fluorescent analysis of materials]. Patent RF, no. 2372611, 2009 (in Russian).



6. Kalinin B.D., Plotnikov R.I. [The main metrological characteristics of X-ray spectrometers and their connection with the reproducibility of analysis] *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza* [Equipment and methods of X-ray analysis]. L., Mechanical Engineering Publ., 1982, vol. 28, pp. 3-8 (in Russian).
7. Kalinin B.D., Plotnikov R.I. Toktareva E.G. [Instrumental error of X-ray spectral analysis of steel products]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 1982, vol. 48, no. 12, pp. 26-28 (in Russian).
8. Jizhin I.P., Kalinin B.D., Litinskii A.V., Rudnev A.V., Safonov L.A. [X-ray-fluorescent spectrometers of the SPECTROSCAN MAKS series. Analytical characteristics]. *Analitika i kontrol* [Analytics and control], 2002, vol. 6, no. 4, pp. 463-469. (in Russian).
9. Plotnikov R.I., Savelev S.K., Fedorov S.I. [Simulation of energy dispersive X-ray spectrometer in a computing environment X-ENERGO]. *Optika i spektroskopiya* [Optics and Spectroscopy], 1995, vol.78, no. 1. pp. 174-176 (in Russian).
10. Dudik S.L., Kalinin B.D., Rudnev A.V., Sergeyev Y.I. [Analysis of steels and alloys on X-ray spectrometers of the SPECTROSCAN-MAKS series]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2014, vol. 80, no. 1. pp. 19-26 (in Russian).
11. Kalinin B.D., Plotnikov R.I. [Methods for constructing the constraint equations in quantitative X-ray fluorescence analysis on the basis of theoretical influence coefficients]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2009, vol. 75, no. 7, pp. 16-20. (in Russian).